2007 年度　科学技術共同研究センター　研究プロジェクト実績報告書

課　　題	インドネシア　スマトラ島における天然ゼオライト資源探査とその利用開発研究
研究組織	後藤　義昭（理工学部・教授）研究代表者 白神　達也（理工学部・講師） Edy M.Arsadi（Reseach Center for Geotechnology-LIPI）

１．研究発表

（１）解説
松本泰治、加藤栄、後藤義昭、前駆体ゼライトの加熱相変化によるアルミノ珪酸塩の合成と生成機構、ゼオライト、vol.24,No2(2007)35-42.

（２）後藤義昭・西村恵理子・荻原俊夫・松本泰治、フライアッシュ系多孔体のイオン交換能付与、第 23 回ゼオライト研究発表会(2007)

（３）松本泰治・加藤栄・後藤義昭、六角板状リンデQゼオライトの低温合成、第 23 回ゼオライト研究発表会(2007)

（４）松本泰治・田中喜樹・後藤義昭、アロフェン成形体の水酸化カリウム水熱処理によるゼオライト多孔質構造体の作製、第 115 回無機マテリアル学会(2007)

（５）塚原泰志・松本泰治・後藤義昭、(Ni,NH4)ゼオライトＸからの加熱還元によるニッケルナノ粒子の調製、第５１回粘土科学討論会(2007)

（６）松本泰治・大森和宏・後藤義昭、ゼオライト中におけるアンモニウムイオン加熱分解還元による銀ナノ粒子の作製、日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム(2007)

（７）加藤栄・松本泰治・伊藤裕恭・山田隆之・後藤義昭、Tb3+イオン交換ゼオライトからのナノ板状緑色蛍光体の調製、日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム(2007)

（８）Yoshiaki Goto・Toshio Ogiwara・Taiji Matsumoto・Masato Yoshida,Zeolitization of porous body fabricated from coal fly ash and natural zeolite,2nd International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials 2007

（９）松本泰治・加藤栄・後藤義昭、Eu3+交換リンデQゼオライトの蛍光特性に及ぼす加熱温度の影響、第 114 回無機マテリアル学会（2007）

（１０）松本泰治・加藤栄・後藤義昭、Ba イオン交換ゼオライトＡからのセルシアンの加熱生成過程、第 114 回無機マテリアル学会（2007）

（１１）松本泰治・後藤義昭、Li-EDI ゼオライトのアルカリ金属イオン交換特性、第 114 回無機マテリアル学会（2007）

２．2007 年度の研究計画

後藤がインドネシア側の協力の下にインドネシア　スマトラ島地域における天然ゼオライト探査を 3 週間 2 回行う。その他に 1 週間 2 回の探査はインドネシア側で調査する。調査は文献と地質図から場所を決めて、運転手とともにレンタルして実施する。メンバーは後藤の他にインドネシア側研究員（内 1 名は補助員）である。

それぞれの探査後、採集試料を大学に持ち帰り、それについてキャラクタリゼーションを後藤と白神で行う。白神が採取試料の透過電子顕微鏡(TEM)観察と走査電子顕微鏡(SEM)観察をし、ゼオライトの形態やサイズを調べると同時に構造解析をする。またゼオライトの物性として熱的性質についても示差熱・熱重量分析装置(TG-DTA)を用いて調べ

る。後藤は粉末Ｘ線回折装置(XRD)、蛍光分析装置(XRF)によって化学組成、含まれるゼオライトの種類および含有量を調べる。

３．研究実績の概要（研究経過と成果）

（１）インドネシア　スマトラ島南部における探査

今回の調査は、2007 年 7 月 12 日～7 月 16 日と 2008 年 3 月 14 日～3 月 31 日の 2 回にわたり、期間中にインドネシアの Sumatera 地域に関する地質学的文献[1)]を参考にして調査地域を決めた。具体的な地域は、Sumatera 島南部である South Lampung 地域および Tammgamus 地域の 2 ヶ所である。採集の場所は、目視により地層の色が異なる部分、礫の大きさの異なる部分を考慮して採集した。South Lampung 地域において、Talang Baru で採取した試料を 07071201, 07071301, 07071302 、Talang Baru Karet で採取した試料を 07071303、Bandar Dalam で採取した試料を 07071304,07071305, 07071306, 07071308, 07071309 と試料番号をつけた。また Tammgamus 地域において、Batu Balai で採取した試料を 07071401, 07071402, 07071403, 07071304, 07071405, 07071406、Teluk Tengor で採取した試料を 07071601 と試料番号をつけた。試料は合計で 17 種類である。

採取した地点での GPS データを地質図で照らし合わせた結果、調査した地点は、第 3 紀始新生の堆積物の地層であった。地質図より、調査した地層の堆積物は凝灰岩、石英、砂岩、粘土岩、頁岩などが存在していることが分かった。地質年代、堆積物の種類を考慮すると天然ゼオライトが産している可能性が非常に高いと考えられる。火山ガラスが埋没することによる温度・圧力の上昇に応じて、火山ガラスが変質し、異なった鉱物が生成している。クリノプチロライトとモルデナイトの生成深度は似通っているが、クリノプチロライトよりもモルデナイトのほうが深く、温度・圧力が高い時に単層で生成する。今回の調査では両方の地域で、クリノプチロライトとモルデナイトが共存していた。

実際に調査し、採取した試料から天然ゼオライトであるモルデナイト、クリノプチロライトの存在が確認でき、また、石英、粘土鉱物の存在も確認できたため、地質図のデータと調査結果の一致が見られた。その結果、インドネシアのスマトラ島南部地域の広い範囲で天然ゼオライトが存在しているものと考えられる。

（２）採集試料のキャラクタリーゼーション

インドネシア　スマトラ島南部での探査において天然ゼオライト試料であることは推定できたが、ゼオライトの特性[2~11)]を正確に知るために以下の項目についてキャラクタリーゼーションをした。

（ａ）鉱物組成

インドネシア　スマトラ島南部で採取した合計 17 種類の試料の鉱物組成を同定するために粉末 X 線回折(XRD)測定を行った。

X 線回折測定結果を表１に示した。なお回折強度の高いものから順にした。試料 07071201, 07071301 以外の全ての試料でクリノプチロライトが存在していることが確認できた。またモルデナイトも試料 07071303, 07071305, 07071308, 07071401-07071404, 07071601 の試料に存在していることが確認できた。

その他の鉱物として、試料 07071601 以外の全ての試料で石英の存在を確認することができた。また試料 07071303, 07071306, 07071309 でクリストバライトの存在の確認もできた。長石として全ての試料でアノーサイトの存在の確認もできた。最後に試料 07071201,

07071301, 07071302, 07071305, 07071307, 07071402, 07071403, 07071405, 07071406 でモンモリロナイトの存在の確認ができた。これらの試料をエチレングリコール処理することにより、モンモリロナイトの層間の水がエチレングリコールに置換され、14Å付近のピークが 17Å付近にシフトしたため、この試料には、モンモリロナイトが含まれていると同定できた。またいくつかの試料においてハローを回折図で確認できているので、非晶質が存在するものである。。偏光顕微鏡の項で詳しく述べるが、非晶質は火山ガラスである。モルデナイトのピーク強度が一番高かったのは試料 07071403 である。このことは含有量が最も高いことを意味する。一方、クリノプチロライトのピーク強度が一番高かったのは試料 07071601 である。X線回折図から各鉱物の正確な定量をすることは出来ないが、このピーク合計から含有率の比較をすることができる。

Table .1　Mineral compositions of samples

	Mineral composition of sample
07071201	anorthite, montmorillonite, quartz
07071301	montmorillonite, anorthite, quartz
07071302	clinoptilolite, anorthite, montmorillonite, quartz
07071303	clinoptilolite, anorthite, mordenite, cristobalite, quartz
07071304	clinoptilolite, anorthite, montmorillonite, quartz
07071305	anorthite, clinoptilolite, montmorillonite, mordenite, quartz
07071306	clinoptilolite, anorthite, quartz, cristobalite
07071307	clinoptilolite, anorthite, montmorillonite, quartz
07071308	clinoptilolite, anorthite, mordenite, quartz
07071309	clinoptilolite, cristobalite, anorthite, quartz
07071401	clinoptilolite, quartz, anorthite, mordenite
07071402	clinoptilolite, anorthite, mordenite, quartz, montmorillonite
07071403	clinoptilolite, mordenite, anorthite, montmorillonite, quartz,
07071404	clinoptilolite, quartz, anorthite, mordenite,
07071405	montmorillonite, clinoptilolite, anorthite, quartz
07071406	clinoptilolite,　montmorillonite, anorthite, quartz,
07071601	clinoptilolite, anorthite,mordenite

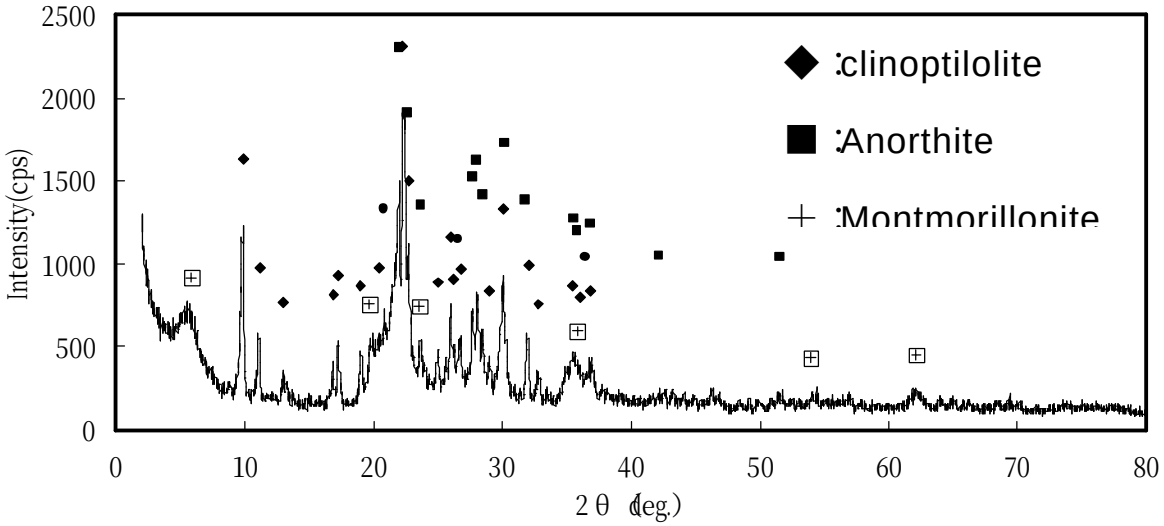


Fig.1 The XRD pattern of sample 07071304

採取試料には天然ゼオライトとして、クリノプチロライト、モルデナイトが含有していたが（一例として図１）、これは調査地点の地層の埋没続成作用により、火山岩の埋没の過程で、ゼオライトが生成されたと考えられる。調査地点の地層が埋没続成作用を受けていたとすればその層の広まりは広域で、South Lampung 地域および Tammgamus 地域からの豊富な天然ゼオライトの産出が期待できる。

（b）化学組成

インドネシア　スマトラ島南部で採取した合計 17 種類の試料の化学組成を分析するために蛍光 X 線(XRF)測定を行った。恒量した白金ルツボにそれぞれの試料を入れ、バーナーで加熱して恒量をし $H_2O(\pm)$の定量を行った。恒量した試料 0.4000g と、4.000g の四ホウ酸リチウムをメノウ乳鉢で 200 メッシュ以下に粉砕した後、この試料を電動式試料成型機で粉末を加圧成型した。今回の実験では内径 300mm の塩化ビニールリングを使用するリング法を採用した。分析手法は SFP バルク法を用いた。

表２より、ゼオライトが含有している試料の化学組成は、同定した鉱物の骨格を形成している SiO_2が多く、ついで Al_2O_3が多く含有していた。ゼオライトが含有されていない試料 07071201,07071301 を除く全試料の化学組成は SiO_2が 59.33%～67.32%含まれ、Al_2O_3が 11.22%～13.43%含まれていることが分かり、これらの試料は酸性岩石であった。SiO_2/Al_2O_3比は 8.26～13.67 であった。

Table.2 Chemical conpositions of samples obtained by XRF

sample number	content rate (wt%)										Ig Loss	total	SiO_2/Al_2O_3	CaO+MgO+ Na_2O+K_2O
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	K_2O	P_2O_5	MnO				
07071201	55.35	14.45	14.04	1.97	0.27	0.18	0.82	0.75	0.03	0.06	12.07	100	6.5	3.17
07071301	56.83	13.39	8.19	2.99	0.17	0.28	0.6	5.48	0.05	0.18	11.85	100	7.2	8.92
07071302	62.4	11.66	7.6	2.73	0.34	0.17	0.65	1.94	0.04	0.06	12.4	100	9.08	5.18
07071303	59.33	11.94	6.85	5.16	0.26	0.32	0.6	5.09	0.07	0	10.39	100	8.43	10.83
07071304	60.44	12.42	7.39	3.78	0.22	0.15	0.41	3.48	0.05	0.11	11.56	100	8.26	7.63
07071305	67.32	8.36	1.68	3.73	0.48	0.4	0.22	4.32	0	0	13.49	100	13.67	8.93
07071306	64.13	9.96	4.77	4.47	0.59	0.44	0.3	3.64	0.04	0.07	11.59	100	10.93	9.14
07071307	63.67	11.11	4.12	4.04	0.68	0.59	0.31	4.24	0.05	0.14	11.04	100	9.73	9.55
07071308	62.67	12.09	2.58	5.31	0.68	0.71	0.37	4.23	0.05	0.06	11.27	100	8.8	10.93
07071309	63.38	10.24	3.17	5.42	0.41	0.7	0	5.74	0.03	0.11	10.79	100	10.5	12.27
07071401	61.73	11.22	4.26	5.38	0.45	1.03	0.63	3.89	0.04	0	11.36	100	9.34	10.75
07071402	63.86	10.4	3.16	5.47	0.62	0.22	0.33	4.54	0	0	11.41	100	10.42	10.85
07071403	63.88	10.57	3.85	5.61	0.69	0.53	0.48	2.05	0.04	0	12.31	100	10.26	8.88
07071404	65.24	11.35	3.25	3.78	0.77	0.29	0.59	3.62	0.02	0	11.09	100	9.75	8.46
07071405	65.38	13.43	1.59	2.58	1.54	0.37	0.16	0.29	0	0.09	14.57	100	8.26	4.78
07071406	64.41	10.42	3.58	4.56	0.77	0.78	0.43	2.74	0	0.18	12.13	100	10.49	8.85
07071601	60.08	11.93	3.18	5.24	0.82	0.3	0.63	3.93	0	0.05	13.86	100	8.55	10.29

化学組成より、純粋なモルデナイトの SiO_2/Al_2O_3 比は 10 で、純粋なクリノプチロライトの SiO_2/Al_2O_3 比は 8 である。これらの値を考慮して SiO_2/Al_2O_3 比だけで考えた場合のモルデナイト及びクリノプチロライトの含有量は試料 07071305 以外の試料は多いと予想される。しかし、モルデナイトとクリノプチロライトの SiO_2/Al_2O_3 比にあまり差がないために、どちらの含有量が多いかは判断しにくい。これらの試料と比較して、他の試料では、モルデナイト及びクリノプチロライトの他にもアノーサイト(SiO_2/Al_2O_3 比=2)やオーソクレイス(SiO_2/Al_2O_3 比=6)の含有量も多いと考えられる。しかし、石英の含有量が多いと SiO_2/Al_2O_3 比の値が大きくなるので、SiO_2/Al_2O_3 比で鉱物の含有量を考察することは難しい。

（c） 陽イオン交換容量

インドネシア スマトラ島南部で採取した合計 17 種類の試料の陽イオン交換容量を調べるために CEC 測定を行った。CEC の測定ではアルコール洗浄法を用い、カラムとバッチの両法で測定を行った。
カラム法はバッチ法と異なり、必ずしも平衡状態での測定とならない可能性があることから両法の比較検討も行った。

Table .3 The result of CEC measurement

Sample number	CEC (meq/100g)	
	Column	Batch
07071201	12.7	12.2
07071301	21.4	20.6
07071302	26.2	25.0
07071303	43.9	18.8
07071304	37.6	27.1
07071305	34.2	38.9
07071306	47.4	48.1
07071307	25.8	41.9
07071308	44.9	57.0
07071309	48.8	53.8
07071401	38.2	41.5
07071402	52.0	60.1
07071403	51.2	57.2
07071404	37.5	37.0
07071405	51.5	52.5
07071406	40.3	38.0
07071601	59.5	69.7

陽イオン交換容量測定の結果を表7 に示す。測定結果においては、ゼオライトが含有している試料でカラム、バッチの両方法で試料 07071601 が一番高い値を出した（カラム 59.5 meq/100g, バッチ 69.7 meq/100g)。また試料 07071302 が一番低い値であった（カラム 26.2 meq/100g, バッチ 25.0 meq/100g)。

またこの両方法の再現性も求めた。カラム法では試料 07071304, 07071308 において、バッチ法では試料 07071306, 07071307 において行った。この結果において、両者の再現性を比較すると、誤差(信頼度 95%)は両者とも誤差範囲 7%以内に収まり、大

きな差はない。精度は高いと言える。しかし、カラム法、バッチ法の両測定法の結果を比較すると、試料 07071201, 07071301, 07071302, 07071306, 07071404,07071405, 07071406 での測定では CEC 値の誤差は 2（meq/100g）以内に収まった一方、試料 07071303, 07071304, 07071307, 07071308, 07071601 での測定では 10（meq/100g）以上の差がでてしまった。これの理由として、エタノールの洗浄が考えられる。バッチにおいて、試料を NH_4^+に飽和した後、50ml のエタノールで 4 回の洗浄を行った。その洗浄時に、試料を微量ではあるが紛失してしまっている可能性が考えられる。そのために、K^+ で置換をする時の試料の数量にカラムとバッチで差がでてしまったのではないか。またカラムにおいては、試料を NH_4^+に飽和した後、50ml のエタノールで 1 回の濾過洗浄を行うのだが、その洗浄が 50ml エタノール 1 回では不十分で、過剰の NH_4^+を洗浄しきれなかった可能性が考えられる。また他の理由としては、カラムにおいて、試料を NH_4^+に飽和する時に、ショーレンバーガー法では 4～24 時間の時間内での滴下を行った。この時間が NH_4^+を飽和状態にするのに対して短く、完全に NH_4^+を飽和しきれていなかったとも考えられる。

また粘土鉱物には陽イオンを固定する性質がある。溶液中のイオンが粘土鉱物に入り、再び交換されないことを固定という。例えば、バーミキュライトによる K イオン、アンモニアイオンの固定があるが、これは両者試料 07071303,07071307 においては差が大きかったので、測定をし直した。その二度目の測定を表の右隣にある括弧内に示した。

試料にはゼオライトの他にも鉱物が共生し、それらも CEC 値に影響を与えている。粘土鉱物のモンモリロナイトも陽イオン交換能を保有している。その値は 95～125(meq/100g)である[7)]。Batu Balai で採取した試料 07071401～ 07071406 において、モンモリロナイトを含有していたのは 07071402, 07071403, 07071405, 07071406 の 4 種類である。これらと含有していない 07071401, 07071403 の CEC の値を比較すると、モンモリロナイトを含有している試料の方が値が高くなっている。

ゼオライトのイオン交換容量の測定結果と、化学組成から試料の評価を行う。ゼオライトの細孔内に存在する $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ の重量%の合計と CEC の結果を比べると、陽イオン $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ の合計が多いものほど CEC も高い値になっている。試料には他の共生鉱物も含まれているので全ての陽イオンがゼオライトの細孔内に存在しているもとのは考えられないが、今回の研究においては、試料 07071303, 07071308, 07071309, 07071401, 07071402, 07071601 が陽イオン $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ の合計 10w%以上を超えた。CEC を見てみると試料 07071401 以外では 40meq/100g を超えている。この結果から考えられることは、イオン交換能を有するゼオライトの含有率が高いと結論することができる

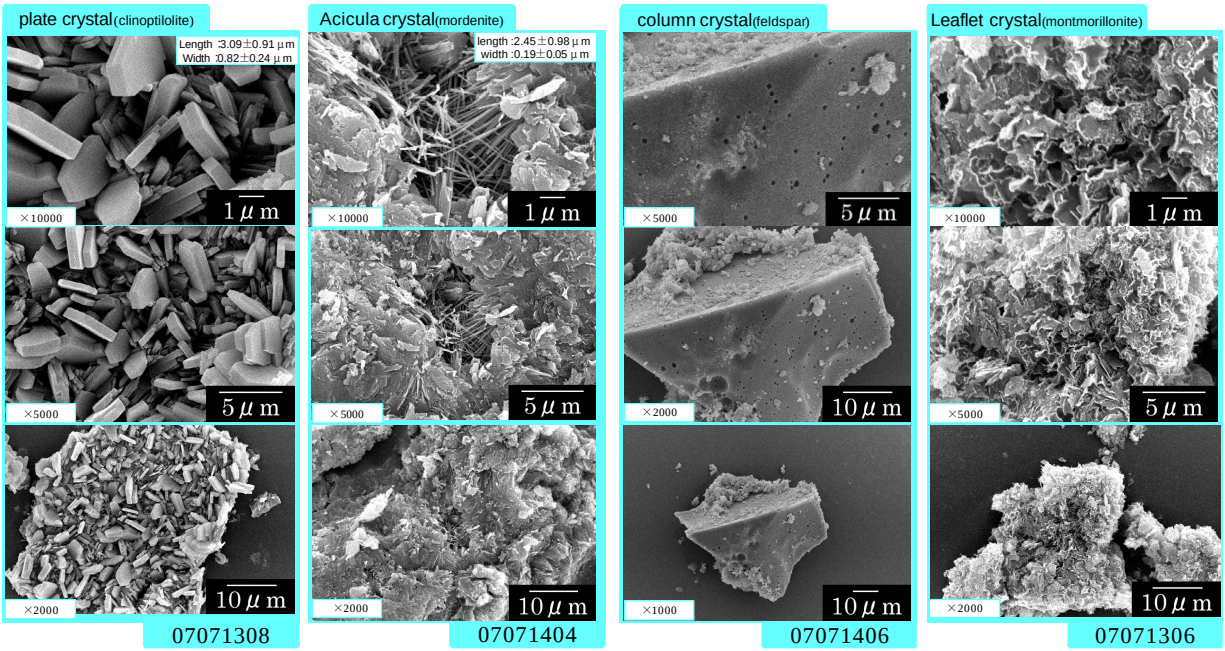
（d） 結晶形態

17 種類の試料の表面及び形態の観察を行うために走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。また偏光顕微鏡でも観察を行った。各試料で 2 枚の薄片（0.005-0.2mm）を作成し観察した。観察により、各試料の含有物の同定と含有率を求めた。

SEM 観察では、X 線回折測定の分析よりクリノプチロライトやモルデナイトが存在していると確認できた全ての試料で、クリノプチロライトの特徴である板状結晶、モルデナイトの針状結晶を観察することができた（図２）。試料の表面観察画像及び平均結晶サイズを示した。クリノプチロライトについて、結晶のサイズは産地によって少しばらつきがあった。South Lampung 地域の試料から観察できたクリノプチロライトは板状のサイズが Tammgamus 地域のそれと比べ、大きかった。Tammgamus 地域のクリノプチロライトは横方向のサイズが細く、どちらかと述べると針状の形態に近かった。

モルデナイトの針状結晶のＳＥＭ写真は毛状である。モルデナイトの成長初期段階は毛状であることより、このモルデナイトは成長初期の段階にあると考える。実際にモルデナイトの強度比は 2 番目に低かった。また、試料 07071201, 07071301, 07071302, 07071305, 07071307, 07071402, 07071403, 07071405, 07071406 で葉状結晶を観察することができた。X 線回折測定より、これらの試料をエチレングリコール処理をして、モンモリロナイトであると確認してあるので、この葉状結晶はモンモリロナイトのものと考えられる。

Fig2. Scanning Electron Microscope image of samples



偏光顕微鏡での観察では、非晶質である火山ガラス、さらに石英、長石などその他の鉱物を確認できた。

またモード測定で岩石中の鉱物量比を調べた結果、火山ガラスが非常に多かった。もっとも多い試料は試料 07071601 の 94%であったが、また最も少ないもので試料 07071307 の 74%であった。

（ｅ）熱的性質

17 種類の試料の内、No.07071403, 07071405, 07071601 の試料において、熱的挙動を調べるために熱重量示差熱分析（TG-DTA）を行った。

クリノプチロライトのピーク強度が一番高かった試料 07071601（図 3)、モルデナイトのピーク強度が一番高かかった試料 07071403（図 4)、そして、モンモリロナイトのピーク強度が一番高かった試料 07071405（図 5）の測定を行った。最初の 70℃付近の吸熱ピークは物理吸着水によるものである。また 160℃付近のピークは沸石水の脱離による吸熱ピークである。試料 07071405 の 651.7℃の吸熱ピークはモンモリロナイトの構造水の脱離であると考えられる。モルデナイトの構造破壊による吸熱ピークは 940℃付近であるが、今回の測定では 800℃までしか行っていないので確認はできない。

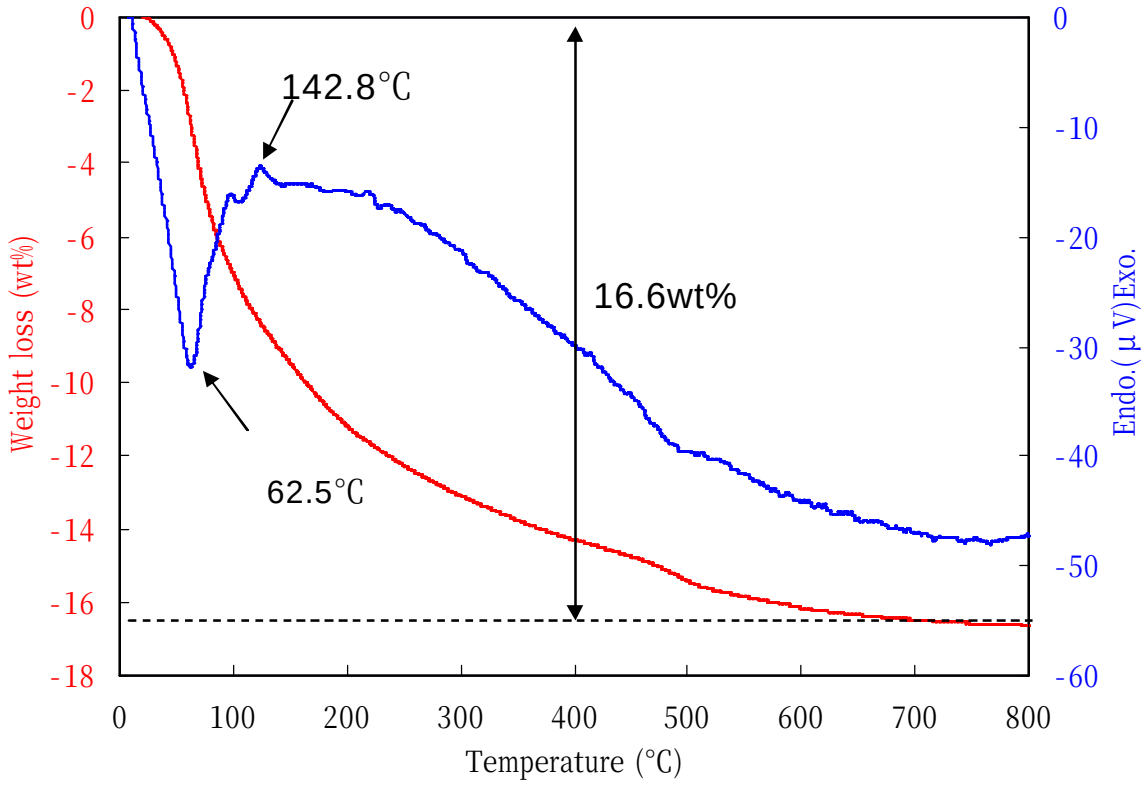


Fig.3 TG-DTA curve of sample 07071601

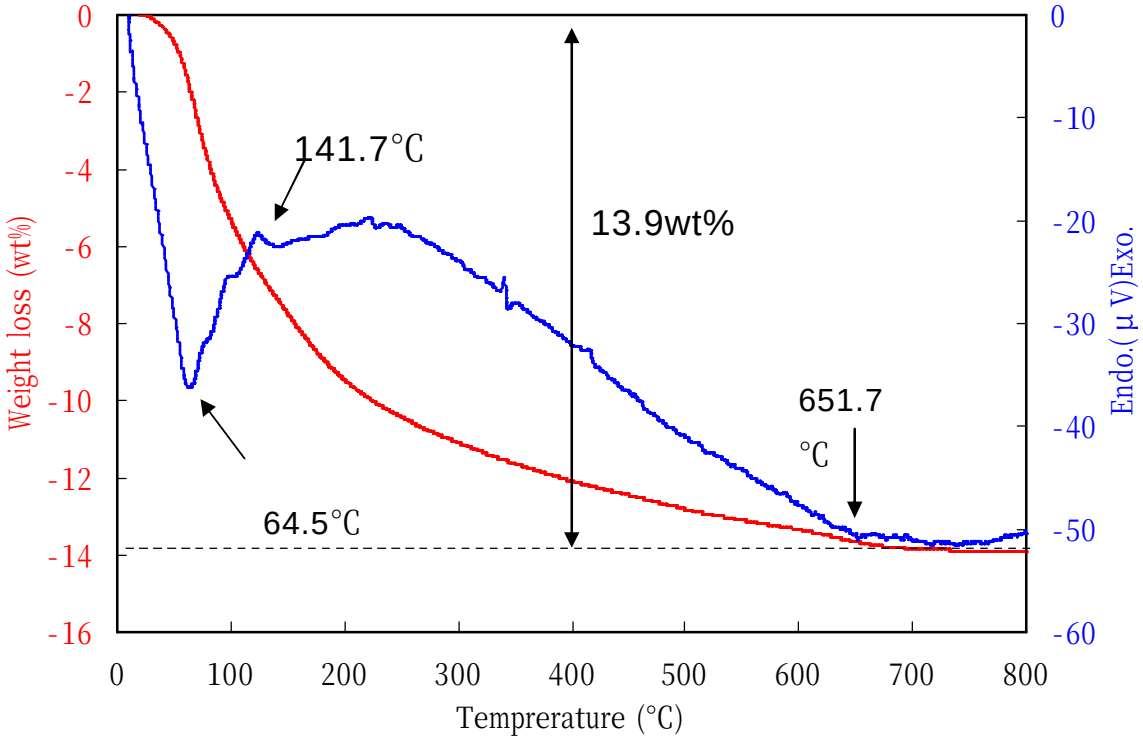


Fig.4 TG-DTA curve of sample 07071403

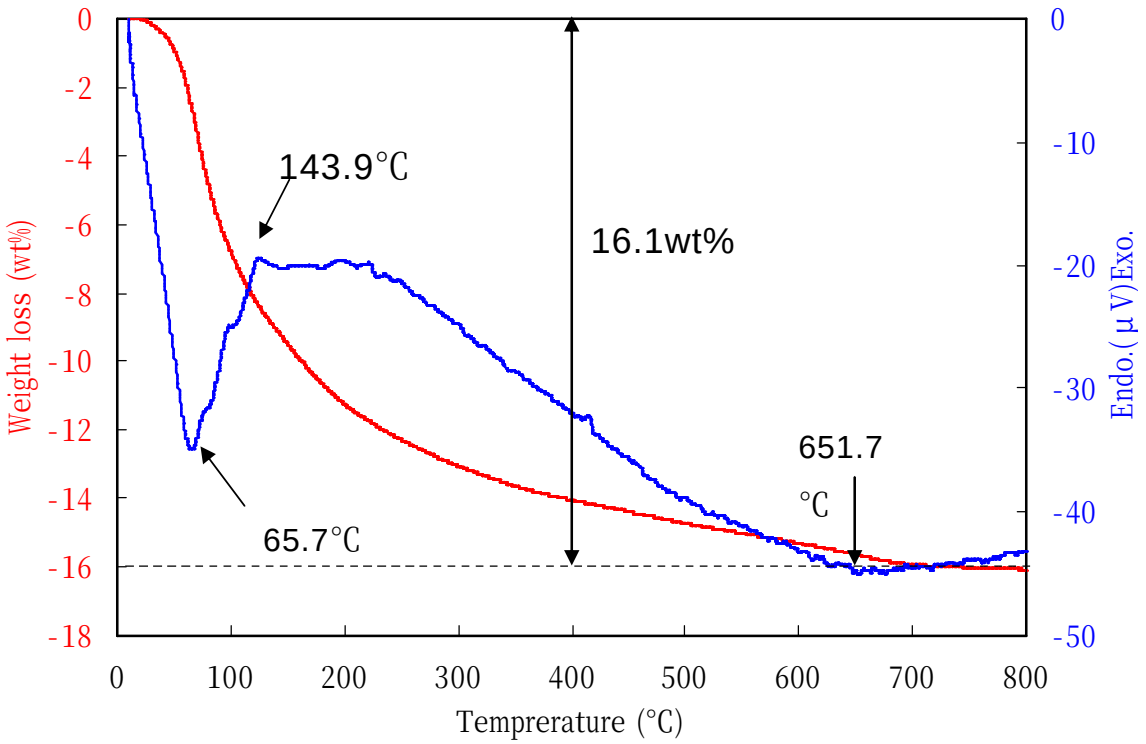


Fig.5　TG-DTA curve of sample 07071405

（4）まとめ

- 今回の調査でインドネシア、スマトラ島南部地域の第 3 紀凝灰岩層で広い範囲でかつ多量に天然ゼオライトが存在することが分かった。
- インドネシアのスマトラ島南部の試料中には、天然ゼオライトとして、モルデナイト、クリノプチロライトが含まれていることが分かった。また、ゼオライト以外にも長石や粘土鉱物も共生していた。
- 陽イオン交換容量はゼオライトを含む試料では最大の値を示した Teluk Tengor で採取した試料 07071601 の 69.7meq/100g、最小値のものにおいては、Talang Baru で採取した試料 07071201 が 25.0meq/100g であった。
- 試料 07071201, 07071301 以外のすべての試料において、クリノプチロライトの板状結晶を観察できた。またその他にもモルデナイトの針状結晶も観察できた試料もあった。
- TG-DTA 測定において、天然ゼオライトの典型的な結果を得た。

農業国であるインドネシアではカカオ、キャッサバ、キャベツ、ココナッツ、米、コーヒー豆、サツマイモ、大豆、タバコ、茶、天然ゴム、トウモロコシ、パイナップル、バナナ、落花生の生産量が多い。特にココナッツの生産量は世界一である[9)]。畑土壌は長年の使用によってその土力の低下を引き起こすことが多く、農業国であるインドネシアの田畑もその一つである。土壌の CEC が 10meq/100g 以下になる場合もあり、この様な耕地では保肥が低下し、施肥したアンモニアなどの成分が植物に吸収される以前に水に溶解して無駄になることがある。またこの水が河川に流出して水質汚染の原因にもなっている[10、11)]。この土力の低下した土壌に陽イオン交換能をもっている天然ゼオラ

イトを使用することで、土壌の改良を行える。上記でも述べたが、今回の調査で、スマトラ島南部には広い範囲で天然ゼオライトの産出が確認できたので、土壌改良資材としての利用も十分に期待できる。

（5） 引用文献

1） 日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会，天然ゼオライトの特性と利用 P232-240，日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会（1994）
2） 八嶋建明・小野嘉夫，ゼオライトの科学と工学，講談社（2000）
3） 後藤義昭，原子の織りなすトンネル構造体，龍谷理工ジャーナル（1993）
4） 後藤義昭，天然ゼオライトから合成ゼオライトへの変換，ゼオライト vol.7（1990）
5） 大起理化工業株式会社，塩基置換（CEC）6 点式セット・取扱説明書，大起理化工業株式会社
6） 日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会，天然ゼオライトの利用にあたっての品質評価基準 P276-284，日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会（2000）
7） 須藤談話会，粘土科学への招待，三共出版（2000）
8） 須藤俊男，粘土鉱物学，岩波書店（1974）
9） 堀内 久太郎.・小林 弘明，東・東南アジア農業の新展開，農林統計協会(2000)
10） 日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会，天然ゼオライトの特性と利用 P234，日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会（1994）
11） 2006 年度中村健二修士論文

（6）最後に

本研究を行うにあたって、数々の適切な助言をいただいた栃木県工業技術センター資源部松本泰治氏、SEM 観察においては中野裕美実験講師に深く感謝申し上げます。また、この研究の一部は４年生永井雄一君の卒業研究の成果である。

４．本研究課題のキーワード

（１）天然ゼオライト　（２）インドネシア　（３）スマトラ島　（４）資源探査
（５）キャラクタリゼーション